

An English translation of the abstract of this foreign reference DD-A-218 121 is as follows:

Title: Method for manufacturing molded bodies of cellulose solutions.

The invention relates to a method for the manufacture of molded bodies of cellulose solutions in tertiary amine oxide by spinning or extruding with a nozzle draft in air or other inert media under application of watery precipitation baths. A shortening in the distance of the nozzle draft and thus a decrease in the risk of the conglutination of the single filaments without negative influence on the spinning safety or the filament strengths is achieved by addition of a polyalkylene ether, in particular of polyethylene glycol to the spinning solution.



(12) Wirtschaftspatent

(19) DD (11) 218 121 A1

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) D 01 F 2/02

**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP D 01 F / 255 711 6

(22) 17.10.83

(44) 30.01.85

(71) VEB Chemiefaserkombinat Schwarza „Wilhelm Pieck“, 6822 Rudolstadt-Schwarza, Breitscheidstraße 103, DD

(72) Franz, Hartmut, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Schleicher, Harry, Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Lang, Hermann, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Schubert, Klaus; Michels, Christoph, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus Celluloselösungen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus Celluloselösungen in tertiären Aminoxiden durch Verspinnen oder Extrudieren mit einem Düsenverzug in Luft oder anderen inerten Medien unter Verwendung wäßriger Fällbäder. Eine Verkürzung der Strecke des Düsenverzugs und damit eine Abnahme der Gefahr des Verklübens der Einzelfäden ohne negativen Einfluß auf die Spinnbarkeit oder Fadenfestigkeit wird durch Zugabe eines Polyalkylenethers, insbesondere von Polyethylenglykol, zur Spinnlösung erreicht.

ISSN 0433-6461

7 Seiten

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus Cellulose-  
lösungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die Herstellung von geformten Celluloseartikeln, insbesondere Fäden, durch Verspinnen oder Extrusion von cellulosehaltigen Lösungen, wobei als Lösungsmittel tertiäre Aminoxide verwendet werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Tertiäre Aminoxide allein oder in Mischung mit anderen Komponenten sind bereits häufig als Celluloselösungsmittel beschrieben worden (DE-PS 713 486; DE-OS 2 848 471; US-PS 4 142 913, 4 144 080, 4 246 221, 4 145 532, 4 196 282).

Bei der Herstellung von Fäden oder Folien aus Celluloselösungen in solchen Lösungsmitteln wird zwischen die Spinn Düse und das Fällbad eine Luftstrecke oder eine Strecke mit einem anderen inerten Medium gelegt, um einen Düsenverzug zu erreichen (DD-PS 142 898; DE-OS 2 844 163, 2 848 471, 2 830 685, 3 021 943). Dieser Düsenverzug ist notwendig, da nach Kontakt solcher Spinnlösung mit wäßrigen Fällbädern eine Reckung der Fäden

sehr erschwert ist. Die Größe des vorgenommenen Düsenverzugs und die dazu notwendige Fadenstrecke ist abhängig von den jeweiligen Spinnparametern.

Nachteilig beim Düsenverzug ist, daß in der Luftstrecke die Möglichkeit zum Verkleben der noch nicht koagulierten Einzelfäden gegeben ist, und zwar um so mehr, je länger die Strecke zwischen Düsenplatte und Fällbadeintritt ist.

Um das Verkleben zu verhindern, sind verschiedene Vorschläge bekannt. Außer der Möglichkeit, den Abstand der Bohrungen in der Düsenplatte recht groß zu halten und so einen Kontakt der Einzelfäden zu vermeiden (DE-OS 2 844 163), was mit einer Verminderung der Leistung pro Flächeneinheit der Spinnstelle verbunden ist, wurde vorgeschlagen, ohne Luftstrecke direkt in nichtwäßrige Fällbäder zu spinnen (S. P. Papkov und V. G. Kuličichin; Chim. volokna (1981) 2, Seite 29 - 33), den Düsenverzug in einem anderen inerten Medium vorzunehmen (US-PS 3 767 756, DD-PS 142 898) oder mittels Erzeugung von Dämpfen oder Nebeln des Fällmittels, durch die die Fäden geführt werden bzw. durch Auftragen geringer Mengen des Fällmittels durch Walzen oder andere Vorrichtungen auf die Fadenoberfläche dort eine dünne Schicht der Cellulose auszufällen und so ein Verkleben der Einzelfäden zu verhindern (DE-OS 2 844 163).

Diese technischen Lösungen sind unbefriedigend, da die vorgeschlagenen alkoholischen Spinnbäder die Fäden sehr langsam koagulieren, so daß höhere Spinn Geschwindigkeiten nicht erreicht werden können. Andererseits verlagert ein inertes flüssiges Mittel, in dem der Düsenverzug vorgenommen wird, die Verklebungsgefahr nur aus der Gasphase in die flüssige Phase, da die Fäden in diesen inerten Mitteln ihre Klebrigkeit behalten. Nachteilig ist auch, daß nichtwäßrige Fällbäder eine sehr geringe Lösekraft

für das tertiäre Aminoxid besitzen und dessen Auswaschen mit Wasser angeschlossen werden muß, so daß beim Düsenverzug in inerten Flüssigkeiten mit stofflich unterschiedlichen Bädern gearbeitet werden muß, was Nachteile durch Trennung und Aufarbeitung dieser Bäder bringt. Die Erzeugung von Fällmitteldämpfen oder -nebeln oder das Auftragen von dünnen Fällmittelfilmen auf die Fäden oder Folien ist apparativ sehr aufwendig und schließt einen Düsenverzug des unbehandelten Fadens nicht in jedem Fall aus.

Eine bloße Verkürzung der Strecke, in der der Düsenverzug vorgenommen wird, ist ebenfalls von Nachteil. Sie verringert zwar die Gefahr des Verklebens der Einzelfäden, führt aber zur Verringerung der Spinnbarkeit durch die höhere spezifische Beanspruchung des flüssigen Fadens bei gleichgroßem Düsenverzug und zur Abnahme der Fadenfestigkeit infolge verkürzter Orientierungszeit der Makromoleküle.

#### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die Gefahr des Verklebens der Einzelfäden beim Düsenverzug in Luft oder einem anderen inerten Medium zu verringern.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Die technische Aufgabe besteht darin, bei ausreichender Spinnbarkeit den für die Ausbildung der Fadeneigenschaften notwendigen Düsenverzug ohne die Gefahr des Verklebens der Einzelfäden durch Verkürzung der Verzugsstrecke zu realisieren.

Es wurde gefunden, daß bei der Herstellung von Formkörpern aus Celluloselösungen in tertiären Aminoxiden

durch Verspinnen oder Extrudieren mit einem Düsenverzug in Luft oder anderen inerten Medien unter Verwendung wäßriger Fällbäder die Strecke des Düsenverzugs ohne nachteilige Folgen verringert werden kann, wenn der Celluloselösung vor dem Verspinnen Polyalkylenether zugesetzt wird.

Der Zusatz kann in reiner oder gelöster Form bei der Herstellung der Spinnlösung erfolgen.

Besonders geeignet dafür sind Polyethylenglykole, insbesondere mit Molmassen von 200 - 10000, vor allem in Konzentrationen von 0,1 - 10 Masseprozent bezogen auf das tertiäre Aminoxid.

#### Ausführungsbeispiele

##### Beispiel 1

Aus Methylnmorpholin-N-oxid-monohydrat und einer regenerierten vorgereiften Alkalicellulose mit einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad von 400 sowie einem Polyethylenglykol der mittleren Molmasse von 1000 wird durch Kneten und Erwärmen auf 363 K eine Lösung hergestellt, die 8 Masse% Cellulose und 1 Masse% Polyethylenglykol enthält. Diese Lösung wird mittels einer Spinnpumpe senkrecht durch eine Luftstrecke in ein wäßriges Fällbad mit einer Temperatur von 323 K gesponnen. Die Luftstrecke zwischen der Spinndüse und dem Fällbad beträgt 15 cm. Auf dieser Strecke wird ein Düsenverzug von 109 vorgenommen.

Die Trockenfestigkeit dieser Fäden beträgt 100 %.

### Beispiel 2

Eine Lösung nach Beispiel 1, bei der das Polyethylenglykol nach dem Auflösen der Cellulose zugemischt wurde, wird mit einem Düsenverzug von 218 auf der 15 cm-Luftstrecke versponnen. Die Trockenfestigkeit der Fäden beträgt 93,5 %.

### Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel nach dem Stand der Technik)

Eine Celluloselösung nach Beispiel 1, ohne Polyethylenglykollzusatz, wird mit einem Düsenverzug von 109 bei unterschiedlichen Luftstrecken versponnen. Die Längen dieser Strecken sowie die Trockenfestigkeiten sind, zusammen mit den vorhergehenden Beispielen, in der Tabelle zusammengefaßt.

Beispiel	Polyethylen- glykollzusatz (Masse% be- zogen auf Aminoxid)	Luftstrecke (cm)	Düsen- verzug	Trocken- festigkeit (%)
1	1	15	109	100
2	1	15	218	93,5
3.1	0	5	109	28
3.2	0	15	109	83
3.3	0	30	109	99
3.4	0	40	109	89
3.5	0	50	109	80

### Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus Celluloselösungen in tertiären Aminoxiden durch Verspinnen oder Extrudieren mit einem Düsenverzug in Luft oder anderen inerten Medien unter Verwendung wäßriger Fällbäder, gekennzeichnet dadurch, daß der Celluloselösung vor dem Verspinnen Polyalkylenether zugesetzt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Polyalkylenether in reiner oder gelöster Form bei der Herstellung der Spinnlösung zugesetzt wird.
3. Verfahren nach den Punkten 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß als Polyalkylenether Polyethylenglykol verwendet wird.
4. Verfahren nach Punkt 3, gekennzeichnet dadurch, daß die Molmasse des Polyethylenglykols 200 bis 10000 beträgt.
5. Verfahren nach den Punkten 3 und 4, gekennzeichnet dadurch, daß der Celluloselösung 0,1 bis 10 Masseprozent Polyethylenglykol bezogen auf das tertiäre Aminoxid zugesetzt werden.